(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3853624号
(P3853624)

(45)発行日　平成18年12月6日(2006.12.6)　(24)登録日　平成18年9月15日(2006.9.15)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 7/02	(2006.01)	B32B	7/02	103
B32B 9/00	(2006.01)	B32B	9/00	A
C23C 16/42	(2006.01)	C23C	16/42	
G02B 1/11	(2006.01)	G02B	1/10	A
G09F 9/00	(2006.01)	G09F	9/00	313

請求項の数 4　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2001-298218(P2001-298218)
(22)出願日　平成13年9月27日(2001.9.27)
(65)公開番号　特開2002-189102(P2002-189102A)
(43)公開日　平成14年7月5日(2002.7.5)
審査請求日　平成15年3月24日(2003.3.24)
審判番号　不服2005-19819(P2005-19819/J1)
審判請求日　平成17年10月13日(2005.10.13)
(31)優先権主張番号　特願2000-298728(P2000-298728)
(32)優先日　平成12年9月29日(2000.9.29)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
(74)代理人　100083839
弁理士　石川　泰男
(72)発明者　中嶋　達司
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
大日本印刷株式会社内

合議体
審判長　末政　清滋
審判官　森口　良子
審判官　江塚　政弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリカ層、及びシリカ層を用いた反射防止フィルム、ディスプレイ装置、液晶ディスプレイ装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基材と、この基材上に設けられており、屈折率の異なるシリカ層である低屈折率層、中屈折率層、高屈折率層を含む複数の薄層が積層されてなる反射防止積層体と、を有する反射防止フィルムにおいて、

前記低屈折率層、前記中屈折率層、前記高屈折率層は、前記基材側から中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層の順に積層されており、前記低屈折率層は、屈折率が１．５５未満（λ＝５５０ｎｍ）であり、前記中屈折率層は、有機シリコーンを原料とし、プラズマＣＶＤ法により形成されたシリカ層であり、屈折率が１．５５以上１．８０未満（λ＝５５０ｎｍ）であって、層の組成がSiO_aC_b（ａ＝０．７～１．７、ｂ＝０．２～１．４）であり、前記高屈折率層は、有機シリコーンを原料とし、プラズマＣＶＤ法により形成されたシリカ層であり、屈折率が１．８０以上２．５０以下（λ＝５５０ｎｍ）であって、層の組成がSiO_dC_e（ｄ＝０．５～０．９、ｅ＝１．０～２．０）であり、前記中屈折率層中及び前記高屈折率層中におけるケイ素原子（Ｓｉ）の全結合に対するＳｉ－Ｓｉ結合の割合が１％以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項２】

前記反射防止積層体を形成する薄膜中には、ハードコート層が含まれていることを特徴とする請求項１に記載の反射防止フィルム。

【請求項３】

前記請求項１又は請求項２に記載の反射防止フィルムが用いられていることを特徴とする

ディスプレイ装置。
【請求項４】
前記請求項１乃至請求項３のいずれかの請求項に記載の反射防止フィルムが用いられていることを特徴とする液晶ディスプレイ装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、炭素（Ｃ）が含有されたケイ素化合物からなるシリカ層、及び当該シリカ層を用いた反射防止フィルム、並びにこれを用いたディスプレイ装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、ＣＲＴなどのコンピューター、ワープロ、テレビ、表示板等に使用される各種ディスプレイや、計器等の表示体、バックミラー、ゴーグル、窓ガラスなどには、ガラスやプラスチックなどの透明な基板が使用されている。そして、それらの透明な基板を通して、文字や図形その他の情報を読み取るため、透明な基板の表面で光が反射するとそれらの情報が読み取り難くなるという欠点がある。
【０００３】
現在では、上記欠点を解決するために、基材フィルム上に互いに屈折率の異なる層を積層することにより反射防止フィルムを形成し、当該反射防止フィルムを前記透明な基板表面に貼ることにより光の反射を防止することが行われている。そして、このような反射防止積層体を有する反射防止フィルムにおいては、その最外層（反射防止フィルムの基材とは反対の表面）には、効率よく光の反射を防止するために屈折率の小さい層を設けることが好ましいことが知られており、当該屈折率の小さい層としては、シリカ層が好適に用いられている。
【０００４】
しかしながら、従来の反射防止フィルムにおいては、前記のように最外層としてはシリカ層を用いている場合が多いが、最外層以外の層（最外層とは屈折率の異なる層）は、それぞれ異なる原料を用いて形成されている場合が多い。例えば、低屈折率層と中屈折率層と高屈折率層とを基材フィルム上に積層してなる反射防止フィルムにおいては、最外層となる低屈折率層としてはシリカ層を用い、中屈折率層と高屈折率層としては酸化チタン層を用いることが多く、当該中屈折率層や高屈折率層は、一般的にはスパッタリング法等により形成されている場合が多い。
【０００５】
したがって、従来の反射防止フィルムを形成する際には、屈折率の異なる薄層、例えば中屈折率層や高屈折率層をそれぞれ別の原料を用いて別々にスパッタリング法等で形成する必要があったため、歩留まりが悪く、またコスト的にも問題が生じていた。
【０００６】
このような状況において、上記問題を解決するために、中屈折率層や高屈折率層をシリカ層で形成する場合がある。これは、シリカ層は、SiO_XのＸの値（つまり１個のケイ素原子に結合している酸素原子の数）を２（化学量論比）より小さくすることにより、屈折率を増加させることができ、これによりケイ素原子の酸化度を調整して、屈折率を制御できるからである。このように、シリカ層を中屈折率層や高屈折率層として用いることにより、低屈折率層として用いられるシリカ層と同一原料、同一装置を用いて連続的に反射防止フィルムを形成することができる。
【０００７】
しかしながら、上記のようにシリカ層を形成するSiO_XのＸの値を小さくすることで屈折率を調整した場合には、当該シリカ層の可視光域での光吸収が徐々に増加してしまい、その結果、当該シリカ層を光学層として用いた場合には、透過率が減少したり、透過色が変化するといった問題が生じる。このような問題が生じる原因としては、可視光領域での吸収があるＳｉ－Ｓｉ結合が増加することによりシリカ層の消衰係数が増加したためであ

ると考えられる。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、反射防止フィルムの反射防止積層体に用いられる薄層において、従来から最外層として用いられているシリカ層と同一の原料である酸化ケイ素によって形成することができ、生産性の高いシリカ層や、当該層中のＳｉ－Ｓｉ結合の割合が小さいので、透過率の減少や透過色の変化が生じないシリカ層、さらには当該シリカ層を用いた反射防止フィルム、並びにこれを用いたディスプレイ装置を提供することを目的とする。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
本発明は上記目的を達成するために、請求項１において、屈折率が１．５５以上２．５０以下（λ＝５５０ｎｍ）であって、層の組成がSiO_xC_y（ｘ＝０．５～１．７、ｙ＝０．２～２．０）であり、消衰係数が０．０１８（λ＝５５０ｎｍ）以下であることを特徴とするシリカ層を提供する。
【００１０】
屈折率が１．５５以上２．５０以下（λ＝５５０ｎｍ）である本発明のシリカ層は、屈折率の異なる複数の薄層を積層してなる反射防止積層体を有する反射防止フィルムにおいて、当該反射防止積層体中の中屈折率層または高屈折率層として用いることが可能であり、さらに、層の組成をSiO_xC_y（ｘ＝０．５～１．７、ｙ＝０．２～２．０）とすることにより所望の屈折率とすることができるため、一般的に反射防止フィルムの最外層として用いられることが多いシリカ層と同じケイ素化合物を原料とすることができる。これにより、反射防止積層体を形成する際の歩留まりを向上することができ、またコストダウンを図ることも可能となる。また、本発明のシリカ層は、消衰係数が０．０１８（λ＝５５０ｎｍ）以下であるため、層の透明度も充分であり、例えば、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ等に使用される各種ディスプレイにおいて用いられる反射防止フィルムを構成する反射防止積層体中においても好適に用いることが可能である。
【００１１】
また、本発明は上記目的を達成するために、請求項２において、屈折率が１．５５以上１．８０未満（λ＝５５０ｎｍ）であって、層の組成がSiO_aC_b（ａ＝０．７～１．７、ｂ＝０．２～１．４）であることを特徴とするシリカ層を提供する。
【００１２】
シリカ層の屈折率を上記範囲内とすることにより、当該シリカ層を反射防止フィルムの反射防止積層体における中屈折率層として好適に用いることができる。また、当該シリカ層の組成を上記組成とすることにより当該シリカ層の屈折率を所望の屈折率（１．５５以上１．８０未満（λ＝５５０ｎｍ））とすることができ、前記請求項１に記載する発明と同様の効果、つまり反射防止フィルムにおける反射防止積層体の内の一層として用いた場合に、当該反射防止積層体形成の際の歩留まりを向上することができ、またコストダウンを図ることも可能であるという効果を奏することができる。
【００１３】
また、本発明は上記目的を達成するために、請求項３において、屈折率が１．８０以上２．５０以下（λ＝５５０ｎｍ）であって、層の組成がSiO_dC_e（ｄ＝０．５～０．９、ｅ＝０．２～２．０）であることを特徴とするシリカ層を提供する。
【００１４】
シリカ層の屈折率を上記範囲内とすることにより、当該シリカ層を反射防止フィルムの反射防止積層体における高屈折率層として好適に用いることができる。また、当該シリカ層の組成を上記組成とすることにより当該シリカ層を所望の屈折率（１．８０以上２．５０以下（λ＝５５０ｎｍ））とすることができ、前記請求項１及び請求項２に記載する発明と同様の効果を奏することができる。
【００１５】

また、前記請求項１乃至請求項３のいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項４に記載するように、シリカ層中におけるケイ素原子（Ｓｉ）の全結合に対するＳｉ－Ｓｉ結合の割合が１％以下であることが好ましい。

【００１６】

従来、中屈折率層や高屈折率層としてのシリカ層を形成するために、SiO_XのＸの値を小さくして屈折率を調整した場合には、層中のＳｉ－Ｓｉ結合が増加し、その結果、当該シリカ層の可視光域での光吸収が徐々に増加してしまい、透過率が減少したり、透過色が変化したりする場合があった。しかしながら、シリカ層中におけるケイ素原子（Ｓｉ）の全結合に対するＳｉ－Ｓｉ結合の割合を１％以下とすることにより、層中にはＳｉ－Ｓｉ結合がほとんど存在していないと考えられ、したがってＳｉ－Ｓｉ結合の光吸収の影響を受けることがない。その結果、消衰係数を０．０１８（λ＝５５０ｎｍ）以下とすることができる。

【００１７】

また、前記請求項１乃至請求項４のいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項５に記載するように、プラズマＣＶＤ法により形成することが好ましい。

【００１８】

プラズマＣＶＤ法を用いることにより、シリカ層を形成する際の成層条件を比較的容易に管理することができ、また複数の薄層を同時に形成することができるため歩留まりの向上を図ることができるからである。

【００１９】

また、前記請求項５に記載の発明においては、請求項６に記載するように、原料が有機シリコーンであることが好ましい。

【００２０】

プラズマＣＶＤ法を用いて本発明のシリカ層を形成する際の原料を有機シリコーンとすることにより、当該シリカ層を効率よく形成することができるからである。

【００２１】

さらに、本発明においては、請求項７に記載するように、基材と、この基材上に設けられており、複数の薄層が積層されてなる反射防止積層体と、を有する反射防止フィルムにおいて、当該反射防止積層体を形成する薄層中には、少なくとも前記請求項１乃至請求項６のいずれかに記載のシリカ層が含まれていることを特徴とする反射防止フィルムを提供する。

【００２２】

上記請求項１乃至請求項５に記載された本発明のシリカ層は、屈折率が１．５５～２．５０であるため、反射防止フィルムにおけるいわゆる中屈折率層または高屈折率層として好適に用いることができ、また反射防止積層体を有する反射防止フィルムは、プラズマＣＶＤ法により効率よく形成することも可能だからである。

　また、本発明においては、請求項８に記載するように、前記反射防止積層体を形成する薄層中には、ハードコート層が含まれていることを特徴とする反射防止フィルムを提供する。

　さらに、請求項９において、前記請求項７または請求項８に記載の反射防止フィルムが用いられていることを特徴とするディスプレイ装置を提供し、請求項１０において、前記請求項７または請求項８に記載の反射防止フィルムが用いられていることを特徴とする液晶ディスプレイ装置を提供する。

【００２３】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のシリカ層および当該シリカ層を用いた反射防止フィルムについて具体的に説明する。

【００２４】

［１］シリカ層について

本発明のシリカ層は、屈折率が１．５５～２．５０（λ＝５５０ｎｍ）であり、層の組成

がSiO_xC_y（ｘ＝０．５～１．７、ｙ＝０．２～２．０）であり、消衰係数が０．０１８（λ＝５５０ｎｍ）以下であることに特徴を有するものである。以下にこれらの特徴について具体的に説明する。

【００２５】

まず、本発明のシリカ層は、その屈折率が１．５５～２．５０であり、かつ層の組成がSiO_xC_y（ｘ＝０．５～１．７、ｙ＝０．２～２．０）であることに特徴を有している。

【００２６】

本発明のシリカ層は、反射防止フィルムを構成する反射防止積層体中の一層として、より具体的には中屈折率層または高屈折率層として利用することを主たる目的としているため、その屈折率は上記の範囲であることが好ましい。

【００２７】

また、本発明のシリカ層の組成は、SiO_xC_y（ｘ＝０．５～１．７、ｙ＝０．２～２．０）、つまり、単なる酸化ケイ素（SiO_x）による層ではなく、炭素（Ｃ）を含有するケイ素化合物（炭化ケイ素化合物）により構成されていることに特徴を有している。このように、炭素を含有することにより、当該シリカ層を所望の屈折率とすることができる。

【００２８】

ここで、本発明のシリカ層中のケイ素原子（Ｓｉ）と結合している酸素原子（Ｏ）の数ｘは０．５～１．７である。これは、結合している酸素原子の数が０．５より少なくなると、それだけケイ素原子（Ｓｉ）とケイ素原子（Ｓｉ）とが結合する割合、つまりＳｉ－Ｓｉ結合の割合が増加することになり、消衰係数が増加し、その結果、シリカ層の透明度が低下して反射防止フィルムの反射防止積層体中の一層として好適に用いることができなくなるからである。一方、ケイ素原子に結合している酸素原子の数ｘを１．７より多くすると、単なるシリカ層（SiO_2）と同様の屈折率（１．４６～１．５５）になってしまい、反射防止フィルムを構成する中屈折率または高屈折率層として好適に用いることができないからである。

【００２９】

また、本発明のシリカ層中のケイ素原子（Ｓｉ）と結合している炭素原子（Ｃ）の数ｙは０．２～２．０である。これは、結合している炭素原子の数が０．２より少ないと単なるシリカ層（SiO_2）と同様の屈折率（１．４６～１．５５）となってしまい、反射防止フィルムを構成する中屈折率層または高屈折率層として好適に用いることができないからである。また一方、ケイ素原子に結合している炭素原子の数ｙを２．０より多くすると、シリカ層の透明度が低下してしまい、反射防止フィルムの反射防止積層体中の一層として好適に用いることができなくなると同時にシリカ層の内部応力が増加して、層へのクラック発生や、層剥がれなどが発生しやすくなるからである。

【００３０】

ここで、本発明のシリカ層においては、上記炭素原子（Ｃ）の数ｙは０．２～１．０であることが特に好ましい。

【００３１】

さらに本発明のシリカ層においては、消衰係数が０．０１８（λ＝５５０ｎｍ）以下であることにも特徴を有している。本発明のシリカ層は、消衰係数が０．０１８（λ＝５５０ｎｍ）以下であるため、層の透明度も充分であり、例えば、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ等に使用される各種ディスプレイにおいて用いられる反射防止フィルムを構成する反射防止積層体中においても好適に用いることが可能である。

【００３２】

ここで上記消衰係数とは、層の各波長における吸収割合を示す数値であり、屈折率の虚数部分にあたる。具体的には、分光器で測定した透過、反射スペクトルにＣａｕｇｈｙの式を適用することにより算出できる。また、光学異方性のない基材（例えば、ケイ素、ポリカーボネート、ガラス等）上へ作製した薄層を、エリプソメトリ（偏光解析法）を用いる方式でも算出することができる。

【００３３】

また、本発明のシリカ層にあっては、その屈折率が１．５５以上１．８０未満（λ＝５５０ｎｍ）であって、層の組成をSiO_aC_b（ａ＝０．７～１．７、ｂ＝０．２～１．４）とすることができる。反射防止フィルムを構成する反射防止積層体中の中屈折率層として好適に用いることができるからである。ここで、中屈折率層として用いる場合には、ａ＝１．０～１．７、ｂ＝０．２～１．０とするのが特に好ましい。

【００３４】

さらに、本発明のシリカ層にあっては、その屈折率が１．８０以上２．５０以下（λ＝５５０ｎｍ）であって、層の組成をSiO_dC_e（ｄ＝０．５～０．９、ｅ＝１．０～２．０）とすることもできる。この場合には、反射防止フィルムを構成する反射防止積層体中の高屈折率層として好適に用いることができるからである。また、高屈折率層として用いる場合においては、ｄ＝０．５～１．２、ｅ＝０．２～１．０の範囲とすることも可能である。

【００３５】

ここで、中屈折率層および高屈折率層とは、反射防止積層体を構成する薄層をそれぞれの屈折率により相対的に比較した場合において、それぞれの薄層を区別するための名称であり、比較的屈折率の高い層を高屈折率層、比較的屈折率の低い層を低屈折率層とし、前記高屈折率層と低屈折率層の中間の屈折率を有する層を中屈折率層としている。一般的には、屈折率が１．８０以上を高屈折率層、１．５５以上１．８０未満を中屈折率層、１．５５未満を低屈折率層とする場合が多い。

【００３６】

さらに、本発明のシリカ層は、当該層中におけるケイ素原子（Ｓｉ）の全結合に対するＳｉ－Ｓｉ結合の割合が１％以下であることが好ましい。シリカ層中のＳｉ－Ｓｉ結合は可視光領域で光を吸収するので、この結合が層中に多く存在していると、当該層の透過率が低下したり、透過色の変化が生じる場合があるからである。ここで、当該層中におけるケイ素原子（Ｓｉ）の全結合に対するＳｉ－Ｓｉ結合の割合とは、つまりＳｉ－Ｓｉ結合とＳｉ－Ｏ結合とＳｉ－Ｃ結合を全体とした場合のＳｉ－Ｓｉ結合の占める割合のことである。

【００３７】

本発明においてシリカ層中のＳｉ－Ｓｉ結合の割合は、光電子分光測定における波形分離に基づくものである。具体的には、高分子分光測定装置（VG Scientific製：ESCALAB 220i-XL）を用い、以下の条件でＳｉの２ｐスペクトルを測定した際の割合である。なお、測定は、Ａｒイオンにより約数ｎｍをエッチング後に行い、結合エネルギーの補正は、Ｃ－Ｃ結合の１ｓピークを２８４．６ｅＶとして補正した。また、波形分離にあっては、各結合の結合エネルギーを、Ｓｉ－Ｏは１０３．５ｅＶ、Ｓｉ－Ｓｉは９９．０ｅＶ、Ｓｉ－Ｃは１００．５ｅＶとして分離した。

【００３８】

（測定条件）
Ｘ線源：単色化Ａｌ　Ｋα線
Ｘ線出力：１０ＫＶ，２０ｍＡ
測定領域：０．７ｍｍφ
光電子脱出深度：９０度

【００３９】

［２］反射防止フィルムについて

次に、上述してきたシリカ層を用いた反射防止フィルムについて説明する。

【００４０】

図１に示すように、本発明の反射防止フィルム１は、基材２と、この基材２上に設けられており、複数の薄層が積層されてなる反射防止積層体３とを有するものであり、当該反射防止積層体３を形成する薄層中には、上述した本発明のシリカ層が含まれていることを特徴とするものである。

【００４１】

以下に図１を用いて本願発明の反射防止フィルム１を構成するア．反射防止積層体３、およびイ．基材２についてそれぞれ説明する。

【００４２】

ア．反射防止積層体

まず、本願発明の反射防止フィルムを構成する反射防止積層体３について説明する。当該反射防止積層体３は、基材２上設けられるものであり、上述した本願発明のシリカ層が少なくとも一層以上積層されていればよく、反射防止積層体３を構成するその他の薄層については特に限定するものではなく、反射防止フィルム全体として反射防止効果を奏するように自由に積層することが可能である。

【００４３】

図１に示す反射防止積層体３は、本発明の反射防止フィルムにおける反射防止積層体の一例を示すものであり、最外層（基材と接する層の反対側の層）を低屈折率層４とし、この低屈折率層から基材の方向へ向かって、高屈折率層５、中屈折率層６、およびハードコート層７を順次積層した構造となっている。

【００４４】

そして、図１に示す反射防止積層体３中の高屈折率層５には、屈折率が１．８０以上２．５０以下（λ＝５５０ｎｍ）であって、層の組成がSiO_dC_e（ｄ＝０．５～０．９、ｅ＝１．０～２．０）であることを特徴とする本発明のシリカ層が用いられている。

【００４５】

上記のシリカ層を高屈折率層５として用いることにより、反射防止積層体３中において、当該高屈折率層５の上側（基材側と反対の方向）に設けられた低屈折率層４と組み合わせにより、夫々の屈折率の違いにより光の反射を効率よく防止することができる。

【００４６】

ここで、高屈折率層５として本発明のシリカ層を用いる場合には、その屈折率が２．０～２．３（λ＝５５０ｎｍ）であることが特に好ましい。反射防止フィルムを形成する際においては、当該高屈折率層５の屈折率は積層されている他の層との関係で相対的に決定することが好ましく、反射防止積層体３全体としてのバランスにより反射防止効果を奏するものであるが、一般的には高屈折率層の屈折率は上記のような範囲であることが好ましい。

【００４７】

また、本発明のシリカ層により形成される高屈折率層５の厚さは、特に限定されるものではなく、反射防止効果を奏することができればいかなる厚さでもよいが、０．００５～０．３μｍが特に好ましく、０．０１～０．１５μｍがさらに好ましい。層の厚さが０．００５μｍより薄いと、反射防止効果をほとんど期待できないからであり、逆に層の厚さが０．３μｍより厚いと、層の応力による基材変形や層剥れを発生するからである。

【００４８】

また、図１に示す反射防止積層体３中の中屈折率層６には、屈折率が１．５５以上１．８０未満（λ＝５５０ｎｍ）であって、層の組成がSiO_aC_b（ａ＝０．７～１．７、ｂ＝０．２～１．４）であることを特徴とする本発明のシリカ層が用いられている。

【００４９】

上記のシリカ層を中屈折率層６として用いることにより、反射防止積層体３中において、他の薄層（例えば、前記高屈折率層など）との相乗的な効果をもって反射防止機能を高めることができる。

【００５０】

ここで、当該中屈折率層６を設ける位置については、本発明は特に限定するものではなく反射防止積層体３全体として反射防止機能が向上するような位置であればいかなる位置に設けることも可能である。しかしながら、図１に示すように高屈折率層５と低屈折率層４とは接触している方が効率よく光の反射を防止することができるため、当該中屈折率層６は高屈折率層５の下に設置することが好ましい。

【００５１】

また、本発明のシリカ層により形成される中屈折率層６の厚さは、特に限定されるものではなく、反射防止効果を奏することができればいかなる厚さでもよいが、上記の高屈折率層と同様に、０．００５～０．３μｍが特に好ましく、０．０１～０．１５μｍがさらに好ましい。層の厚さが０．００５μｍより薄いと、反射防止効果をほとんど期待できないからであり、逆に層の厚さが０．３μｍより厚いと、層の応力による基材変形や層剥れを発生するからである。

【００５２】

次に、図１に示す反射防止積層体３の最外層（基材と反対側の表面）に設けられた低屈折率層について説明する。

【００５３】

低屈折率層は、反射防止フィルムの光学特性（反射防止機能）を向上せしめるために設けられるものであり、当該低屈折率層を最外層に設けることにより効率よく光を透過することができる。

【００５４】

本発明においては、当該低屈折率層について特に限定するものではなく、いかなる層を用いることも可能である。中でもシリカ層は、従来から低屈折率層として用いられていることが多く、本発明の反射防止フィルムにおいても好適に用いることが可能である。また、本発明の反射防止ファイルにおいては、上述してきたように、中屈折率層や高屈折率層として、それぞれ屈折率の異なるシリカ層を用いているため、低屈折率層にシリカ層を用いることにより、反射防止積層体を構成しており、光学的作用を奏する薄層（つまり、ハードコート層などのようにフィルムの強度を向上する等の目的で設けられる薄層ではなく、反射防止機能を奏し得る薄層）をシリカ層のみで形成することが可能となる。このように反射防止積層体を形成する薄層をシリカ層のみで形成することにより、歩留まりを向上することができ、またコスト的にも好ましいだけでなく、それぞれの薄層の密着性も向上することができるため（原料の異なる層同士の密着性に比べ、同一原料の層同士の密着性はよい。）好ましい。

【００５５】

また、図１に示す反射防止積層体３中には、ハードコート層７も設けられている。

【００５６】

本発明に用いられるハードコート層７は、本発明の反射防止フィルムに強度を持たせることを目的として形成される層である。従って、反射防止フィルムの用途によっては必ずしも必要なものではない。

【００５７】

ハードコート層７を形成するための材料としては、同様に可視光域で透明な材料であり反射防止フィルムに強度をもたせることができるものであれば特に限定されるものではなく、例えばＵＶ硬化型アクリル系ハードコートや熱硬化型シリコーン系ハードコート等を用いることができる。また、当該ハードコート層の肉厚は、通常１～３０μｍの範囲内であり、このようなハードコート層の製造方法は、通常のコーティング方法を用いることも可能であり、特に限定されるものではない。

【００５８】

また、ハードコート層を設ける位置であるが、ハードコートを設ける目的は反射防止フィルムに強度を持たせることであり、反射防止機能を向上せしめるためのものではないため、最上層のシリカ層４から離れた位置に設置することが好ましく基材２のすぐ上に設置することが好ましい。

【００５９】

イ．基材

次に基材２について説明する。本願発明の反射防止フィルムにおいて、基材２は、前記のシリカ層の反対面に位置するものであり、当該反射防止フィルムの土台となる部分である。基材２は、可視光域で透明な高分子フィルムであれば特に限定されるものではない。前記高分子フィルムとしては、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセ

ルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系フィルム、ポリウレタン系フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、アクリロニトリルフィルム、メタクリロニトリルフィルム等が挙げられる。更には、無色のフィルムがより好ましく使用できる。中でも、一軸または二軸延伸ポリエステルフィルムが透明性、耐熱性に優れていることから好適に用いられ、特にポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムが好ましい。また、光学異方性のない点でトリアセチルセルロースも好適に用いられる。高分子フィルムの厚みは、通常は６μｍ～１８８μｍ程度のものが好適に用いられる。

【００６０】

次に、上記で説明してきた低屈折率層、及び本発明の高屈折率層や中屈折率層、さらにはハードコート層を用いて本発明の反射防止フィルムを形成する場合における図１以外の積層パターンについて図面を用いて具体的に説明する。

【００６１】

例えば、図２に示すように屈折率が１．８０以上２．５０以下（λ＝５５０ｎｍ）であって、層の組成がSiO_dC_e（ｄ＝０．５～０．９、ｅ＝１．０～２．０）であることを特徴とする本発明のシリカ層を高屈折率層として用い、また従来から用いられている通常のシリカ層（屈折率は約１．４６）を低屈折率層として用いて、これら２種類のシリカ層を図２に示すように、各々二層づつ交互に積層した構造（基材と反対側の表面を低屈折率のシリカ層とし、その下に本発明のシリカ層、その下に低屈折率のシリカ層、さらにその下に本発明のシリカ層）としてもよい。このような構成とすることにより、反射防止効果が向上するからである。なお、この場合においても図２に示すようにハードコート層を用いることが好ましい。

【００６２】

［３］本発明のシリカ層及び反射防止フィルムの製造方法について

次に、本発明のシリカ層及び反射防止フィルムの製造方法について説明する。ここで、前記［１］で説明したシリカ層の製造方法ついても、本発明の反射防止フィルムにおけるシリカ層と同様であるため同時に説明することとする。

【００６３】

本発明においては、上述してきたような反射防止積層体を形成することが可能であれば、その製造方法について特に限定するものではなく、例えば、真空蒸着法やスパッタリング法、熱ＣＶＤ法、あるいは、ゾルゲル法等によるウェットコーティングなどの方法を用いることができる。

【００６４】

上記製造方法の中でも、本発明のシリカ層及び反射防止フィルムを製造する際には、プラズマＣＶＤ法を用いることが好ましい。

【００６５】

ここで、プラズマＣＶＤ法とは、所定のガスが導入された反応室内でプラズマ生成することにより原子または分子ラジカル種が生成されて固体表面に付着し、多くの場合表面反応によってさらに揮発性分子を放出して固体表面に取り込まれる現象を利用した成層方法である。プラズマＣＶＤ法を用いて本発明のシリカ層を形成する際の原料を有機シリコーンとすることにより、当該シリカ層を効率よく形成することができるからである。また、当該プラズマＣＶＤ法には、プラズマを発生するために用いる電力の印加方法の違いにより、容量結合型プラズマＣＶＤ法と、誘導結合型のプラズマＣＶＤ法の２種類があるが、本発明においてはどちらのプラズマＣＶＤ法を用いることも可能である。

【００６６】

ここで、本発明においては上記のようなプラズマＣＶＤ法の中でも、図３に示すようなプラズマＣＶＤ装置を用いることが特に好ましい。当該プラズマＣＶＤ装置により本発明の反射防止フィルムを連続的に製造でき、かつ基材となる高分子フィルムの温度制御も正確に行うことができるからである。

【００６７】
図３に示すプラズマＣＶＤ装置３０は容量結合型のプラズマＣＶＤ装置であり、ウエッブ状の高分子フィルム３１は基材巻き出し部３２より巻きだされて、真空容器３３中の反応室（ａ，ｂ，ｃ）に導入される。そして、当該反応室内の成層用ドラム３４上で所定の層が形成され、基材巻き取り部３６により巻き取られる。
【００６８】
当該プラズマＣＶＤ装置３０は、複数（３つ）の反応室を有している点に特徴を有し、夫々の反応室（ａ，ｂ，ｃ）は隔離壁３５で隔離されることで形成されている。ここで、以下の説明の便宜上、当該３つの反応室を右側から反応室ａ、反応室ｂ、反応室ｃとする。そして、各反応室には、夫々電極版ａ１、ｂ１、ｃ１及び原料ガス導入口ａ２、ｂ２、ｃ２が設置されている。各反応室（ａ，ｂ，ｃ）は、成層用ドラム３４の外周に沿って設置されている。これは、反射防止積層体が形成される高分子フィルムは、成層用ドラム３４と同期しながら反応室内に挿入され、かつ成層用ドラム上において反射防止積層体を形成するものであることから、このように配置することにより連続して各層を積層することができるからである。
【００６９】
上述したようなプラズマＣＶＤ装置によれば、各反応室へ導入する原料ガスを変化させることにより、夫々の反応室内で独立して層を形成することが可能である。
【００７０】
例えば、図１に示す反射防止フィルムを製造する場合においては、まず、基材となるＰＥＴフィルム上にハードコート層を従来からのウェットコーティングにより形成して、その後、中屈折率層、高屈折率層としての本発明のシリカ層、及び低屈折率層としての従来からのシリカ層を当該プラズマＣＶＤ装置により形成することができる。この場合、それぞれの反応室（ａ，ｂ，ｃ）にケイ素を含むガスを導入することにより、高分子フィルム３１が成層用ドラム３４を経て基材巻き取り部３６へ巻き取られるまでに当該高分子フィルム３１上に本発明の中屈折率層と高屈折率層、及び低屈折率層としてのシリカ層が形成された反射防止フィルムを形成することが可能となる。
【００７１】
さらに、上記の場合においてそれぞれの反応室に導入されたガスは、全てケイ素を含むガスであるが、各々の反応室内の条件、例えばガスの流量や圧力、放電条件等を変化させることにより、形成されるシリカ層の特性（屈折率等）を変化させることも可能である。
【００７２】
本発明の反射防止フィルムを上記図３に示すプラズマＣＶＤ装置で製造する場合において、本発明のシリカ層（中屈折率層及び高屈折率層）を形成するための原料としては、いずれも有機シリコーンが好ましく、具体的には、ヘキサメチルジシロキサン（ＨＭＤＳＯ）、テトラメチルジシロキサン（ＴＭＤＳＯ）、メチルトリメトキシシラン（ＭＴＭＯＳ）、メチルシラン、ジメチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、テトラメトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラエトキシシラン等である。
【００７３】
このように、本発明の反射防止フィルムにおける反射防止積層体を構成するそれぞれの薄層（低屈折率層、中屈折率層、高屈折率層）は、いずれもシリカ層であるため、上記のようにプラズマＣＶＤ法を用いて製造することにより、一度で成層することが可能であり、歩留まりを向上することができるだけでなく、それぞれの薄層の密着性をも向上することができる。
【００７４】
なお、本発明は、上述してきた反射防止フィルム及びその製造方法に限定されるものではない。上記実施の形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的範囲と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。
　また、本発明の反射防止フィルムはディスプレイ装置、例えば、液晶ディスプレイ装置

に好適に用いることが可能である。

【００７５】

【実施例】

本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【００７６】

（実施例１）

本発明の実施例として図３の装置を使用し、以下の条件で本発明の実施例１のシリカ層を形成した。この際、形成する層はシリカ層のみであるため、反応室はａのみを使用した。以下にシリカ層を形成した際の条件を示す。

【００７７】

［成層条件］

原料ガス：ＨＭＤＳＯ（$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$）、O_2、Ｈｅ

プラズマ励起周波数：４０ｋＨｚ

基材：ＰＥＴフィルム（商品名：ルミラーＴ６０　東レ製）

ＨＭＤＳＯ流量：１ｓｌｍ

O_2ガス流量：１ｓｌｍ

Ｈｅガス流量：０．５ｓｌｍ

電力：１ｋＷ

成層圧力：７０ｍＴｏｒｒ

成層速度：１．２μｍ・ｍ／ｍｉｎ

【００７８】

（実施例２）

以下に示す条件以外の条件については上記実施例１と同様の条件で本発明の実施例２のシリカ層を形成した。

【００７９】

［実施例１とは異なる成層条件］

O_2ガス流量：０．５ｓｌｍ

電力：１．５ｋＷ

成層圧力：５０ｍＴｏｒｒ

【００８０】

（実施例３）

以下に示す条件以外の条件については上記実施例１と同様の条件で本発明の実施例３のシリカ層を形成した。

【００８１】

［実施例１とは異なる成層条件］

O_2ガス流量：０ｓｌｍ

電力：３ｋＷ

成層圧力：２０ｍＴｏｒｒ

【００８２】

（実施例４）

以下に示す条件以外の条件については上記実施例１と同様の条件で本発明の実施例２のシリカ層を形成した。

【００８３】

［実施例１とは異なる成層条件］

O_2ガス流量：０．２ｓｌｍ

電力：２ｋＷ

成層圧力：２５ｍＴｏｒｒ

【００８４】

（比較例１）

以下に示す条件以外の条件については上記実施例１と同様の条件で本発明の比較例１のシ

リカ層を形成した。
【００８５】
［実施例１とは異なる成層条件］
原料ガス：ＴＭＳ（テトラメチルシラン）、O_2、Ｈｅ
ＴＭＳ流量：１ｓｌｍ
O_2ガス流量：０．２ｓｌｍ
電力：３ｋＷ
成層圧力：４Ｐａ
【００８６】
（比較例２）
以下に示す条件以外の条件については上記実施例１と同様の条件で本発明の比較例２のシリカ層を形成した。
【００８７】
［実施例１とは異なる成層条件］
原料ガス：ＴＭＯＳ（テトラメトキシシラン）、O_2、Ｈｅ
ＴＭＯＳ流量：１ｓｌｍ
【００８８】
（比較例３）
従来公知の巻き取り式スパッタリング装置を用い、以下の条件で本発明の実施例３のシリカ層を形成した。
【００８９】
［成層条件］
ターゲット：ｐ－Ｓｉ
導入ガス：O_2、Ａｒ
O_2ガス流量：５０ｓｃｃｍ
Ａｒガス流量：４５０ｓｃｃｍ
電力：３ｋＷ
成層圧力：０．４Ｐａ
成層速度：２０ｎｍ・ｍ／ｍｉｎ
上記で形成した本発明の実施例１～４、及び比較例１～３のシリカ層の層組成、屈折率ｎ（λ＝５５０ｎｍ）、及び消衰係数ｋ（λ＝５５０ｎｍ）を以下の表１に示す。なお、組成分析には光電子分光分析装置を用い、シリカ層中の結合状態の把握に赤外吸収分光分析装置を用い、光学特性測定には紫外可視分光分析装置とエリプソメーターを用いた。
【００９０】
【表１】

	層の組成（ＳｉＯｘＣｙ）		屈折率ｎ	消衰係数ｋ
	Ｘの値（酸素の数）	Ｙの値（炭素の数）		
実施例１	１．６	０．３	１．５５	０．０００８９
実施例２	１．６	１．０	１．６４	０．００４５
実施例３	０．５	１．８	２．４５	０．０１７
実施例４	０．５	１．０	１．９７	０．０１４
比較例１	０．３	１．０	２．２２	０．０５２
比較例２	１．８	０．１	１．４６	０．００００２１
比較例３	１．０	０．１	１．９５	０．０３４

【００９１】
表１からも分かるように、実施例１、２のシリカ層は中屈折率層として、また実施例３，４のシリカ層は高屈折率層としてそれぞれ好適な屈折率を有していることが分かる。また、本発明の実施例１～４のシリカ層はどれも消衰係数は０．０１８以下であり、優れた透明性を有していることも分かった。
【００９２】
一方、比較例１のシリカ層は、その屈折率は高屈折率層として好ましい範囲内にあるが、組成中の酸素原子の数が０．３と少ないことが分かる。したがって、層中のＳｉ－Ｓｉ結合の割合が大きく、その結果消衰係数が０．０１８以上となっており、透明性に欠ける層であることが明らかとなった。
【００９３】
また、比較例２のシリカ層は、組成中の炭素原子Ｃの数が０．１と少ないことが分かる。したがって、当該シリカ層は純粋な二酸化ケイ素層（SiO_2）に近い層であり、屈折率が小さく、中屈折率層や高屈折率層としては使用できない層であることが明らかとなった。
【００９４】
さらに、比較例３のシリカ層は巻き取り式のスパッタリング装置を用いて形成したシリカ層であり、その屈折率高屈折率層として好ましい範囲内にあるが、消衰係数が０．０１８以上となっており、透明性に欠ける層であることが明らかとなった。
【００９５】
（実施例５）
本発明の実施例５として、基材上にハードコート層をウェットコートで６μｍ形成した後、図３の装置を使用して基材上に本発明の中屈折率層としてのシリカ層を８８ｎｍ形成し、当該中屈折率層としてのシリカ層の上に酸化チタン層を４５ｎｍ形成し、さらに当該酸化チタン層の上に低屈折率層としてのシリカ層を１００ｎｍ形成することにより、図４に示すような反射防止フィルムを形成した。この際、当該装置の反応室ａで本発明の中屈折率層としてのシリカ層を、反応室ｂで酸化チタン層を、反応室ｃで低屈折率層としてのシリカ層を形成した。以下にそれぞれの反応室の成層条件を示す。なお、基材は、ＰＥＴフィルム（商品名：ルミラーＴ６０　東レ製）を用いた。
【００９６】
反応室ａ（中屈折率層としてのシリカ層）
原料ガス：ＨＭＤＳＯ、O_2
プラズマ生成手段：１３．５６ＭＨｚのＲＦ波
ＨＭＤＳＯの流量：１ｓｌｍ
O_2ガスの流量：０．３ｓｌｍ
Ｈｅガスの流量：１ｓｌｍ
電力：３ｋＷ
圧力：３Ｐａ
【００９７】
反応室ｂ（酸化チタン層）
原料ガス：Ｔｉ（Ｏ－ｉC_3H_7）$_3$とO_2
プラズマ生成手段：１３．５６ＭＨｚのＲＦ波
Ｔｉ（Ｏ－ｉC_3H_7）$_3$の流量：１ｓｌｍ
O_2ガスの流量：５ｓｌｍ
Ｈｅガスの流量：０ｓｌｍ
電力：２ｋＷ
圧力：７Ｐａ
【００９８】
反応室ｃ（低屈折率層としてのシリカ層）
原料ガス：ＨＭＤＳＯ、O_2

プラズマ生成手段：１３．５６ＭＨｚのＲＦ波
ＨＭＤＳＯの流量：１ｓｌｍ
O_2ガスの流量：１ｓｌｍ
Ｈｅガスの流量：０ｓｌｍ
電力：０．５ｋＷ
圧力：１３Ｐａ
【００９９】
上記条件により、形成した反射防止フィルムの基材裏面（反射防止積層体が形成されている面と反対側の面）に黒色のテープを貼付けて反射率を測定した結果視感度反射率は０．４２％であり、良好な反射防止フィルムを得ることができた。
【０１００】
なお、上記の光学特性測定には紫外可視分光分析装置を用いた。
【０１０１】
（実施例６）
本発明の実施例６として、基材上にハードコート層をウェットコートで６μｍ形成した後、図３の装置を使用して基材上に本発明の高屈折率層としてのシリカ層を９０ｎｍ形成し、当該高屈折率層としてのシリカ層の上に低屈折率層としてのシリカ層を１０３ｎｍ形成することにより、図５に示すような反射防止フィルムを形成した。この際、当該装置の反応室ａで本発明の高屈折率層としてのシリカ層を、反応室ｂで低屈折率層としてのシリカ層を形成し、反応室ｃは使用しなかった。以下にそれぞれの反応室の成層条件を示す。なお、基材は、ＰＥＴフィルム（商品名：ルミラーＴ６０　東レ製）を用いた。
【０１０２】
反応室ａ（高屈折率層としてのシリカ層）
原料ガス：ＨＭＤＳＯ、O_2
プラズマ生成手段：１３．５６ＭＨｚのＲＦ波
ＨＭＤＳＯの流量：１ｓｌｍ
O_2ガスの流量：０ｓｌｍ
Ｈｅガスの流量：１ｓｌｍ
電力：３ｋＷ
圧力：３Ｐａ
【０１０３】
反応室ｂ（低屈折率層としてのシリカ層）
原料ガス：ＨＭＤＳＯ、O_2
プラズマ生成手段：１３．５６ＭＨｚのＲＦ波
ＨＭＤＳＯの流量：１ｓｌｍ
O_2ガスの流量：１ｓｌｍ
Ｈｅガスの流量：０ｓｌｍ
電力：０．５ｋＷ
圧力：１３Ｐａ
【０１０４】
上記条件により、形成した反射防止フィルムの基材裏面（反射防止積層体が形成されている面と反対側の面）に黒色のテープを貼付けて反射率を測定した結果視感度反射率は０．４５％であり、良好な反射防止フィルムを得ることができた。
【０１０５】
なお、上記の光学特性測定には紫外可視分光分析装置を用いた。
【０１０６】
上記実施例３及び実施例４から、本発明のシリカ層を中屈折率層や高屈折率層として用いた反射防止フィルムは、いずれも視感度反射率が小さく良好な反射防止フィルムであることがわかる。
【０１０７】

【発明の効果】
本発明のシリカ層は、その屈折率が１．５５以上２．５０以下（λ＝５５０ｎｍ）であるので、反射防止積層体を有する反射防止フィルムにおいて、中屈折率層または高屈折率層として用いることが可能であり、さらに、層の組成をSiO_xC_y（ｘ＝０．５～１．７、ｙ＝０．２～２．０）とし、一般的に反射防止フィルムの最外層として用いられることが多いシリカ層と同じケイ素化合物を原料としているため、反射防止積層体を形成する際の歩留まりを向上することができ、またコストダウンを図ることも可能となるだけでなく、反射防止積層体を形成するそれぞれの層の密着度を向上することもできる。また、本発明のシリカ層は、消衰係数が０．０１８（λ＝５５０ｎｍ）以下であるため、層の透明度も充分であり、例えば、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ等に使用される各種ディスプレイにおいて用いられる反射防止フィルムを構成する反射防止積層体中においても好適に用いることが可能である。

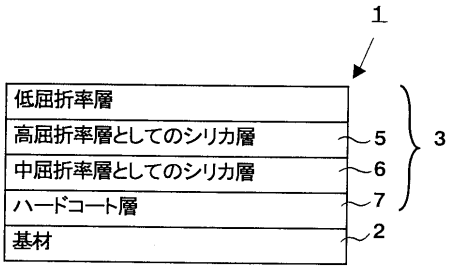
【０１０８】
また、本発明のシリカ層は、シリカ層中におけるケイ素原子（Ｓｉ）の全結合に対するＳｉ－Ｓｉ結合の割合を１％以下とすることにより、層中にはＳｉ－Ｓｉ結合がほとんど存在していないと考えられ、したがってＳｉ－Ｓｉ結合の光吸収の影響を受けることがない。その結果、消衰係数を０．０１８（λ＝５５０ｎｍ）以下とすることができる。

【０１０９】
さらに、本発明のシリカ層は、上記のように反射防止フィルムにおける中屈折率層や高屈折率層として好適に用いることができ、当該反射防止フィルムは、プラズマＣＶＤ法により効率よく形成することも可能である。

【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の反射防止フィルムを説明するための概略断面図である。
【図２】本発明の反射防止フィルムの一例を示す概略断面図である。
【図３】本発明の反射防止フィルムを製造するためのプラズマＣＶＤ装置の概略断面図である。
【図４】本発明の反射防止フィルムの一例（実施例５により製造）を示す概略断面図である。
【図５】本発明の反射防止フィルムの一例（実施例６により製造）を示す概略断面図である。

【符号の説明】
１…反射防止フィルム
２…基材
３…反射防止積層体
４…低屈折率層としてのシリカ層
５…中屈折率層としてのシリカ層
６…高屈折率層としてのシリカ層
７…ハードコート層
３０…プラズマＣＶＤ装置

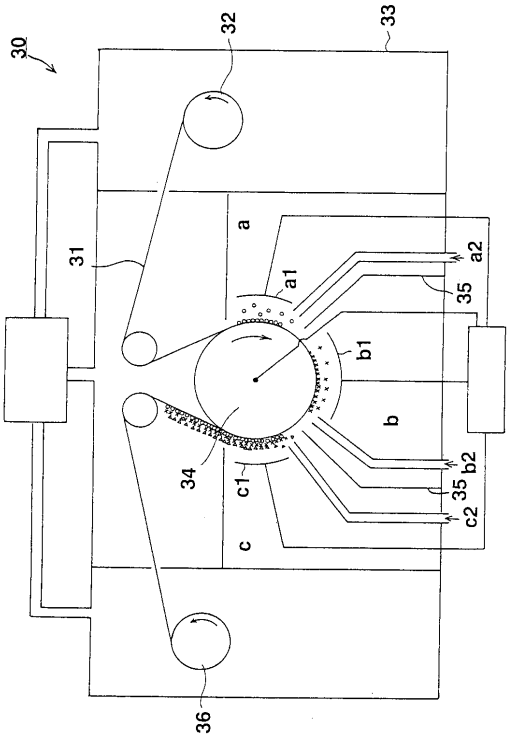
【図１】



【図２】

低屈折率層
高屈折率層としてのシリカ層
低屈折率層
高屈折率層としてのシリカ層
ハードコート層
基材

【図３】



【図４】

低屈折率層としてのシリカ層(100nm)
酸化チタン層(45nm)
中屈折率層としてのシリカ層(88nm)
ハードコート層 (6 μm)
PET フィルム

【図５】

低屈折率層としてのシリカ層(103nm)
高屈折率層としてのシリカ層(90nm)
ハードコート層 (6 μm)
PET フィルム

フロントページの続き

(56)参考文献 特表平８－５０８００４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１０４１６２（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１４０３５６（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－４８４０２（ＪＰ，Ａ）
特開平７－３３３４０４（ＪＰ，Ａ）